



TITLE:

有機電荷移動錯体における中性-イオン性転移(特別寄稿)

AUTHOR(S):

岩佐, 義宏

CITATION:

岩佐, 義宏. 有機電荷移動錯体における中性-イオン性転移(特別寄稿). 物性研究 1992, 58(5): 445-467

ISSUE DATE:

1992-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/94933>

RIGHT:

特別寄稿

有機電荷移動錯体における中性-イオン性転移^{*)}

東京大学工学部 岩佐 義宏

(1992年7月9日受理)

第1章 はじめに

有機伝導体の開発研究は、日本から始まった[1]。この研究は今やBEDT-TTF系超伝導体が次から次へと合成される時代に入り、爛熟期を迎えたと言ってもよいであろう[2]。その歴史の中でドナー性の分子Dとアクセプター性の分子Aの組み合わせである電荷移動錯体や、分子と無機イオンの組み合わせである電荷移動塩が数限りなく合成されてきた。これら膨大な化合物の物性を決定する重要な要因は次の2つであることがよく知られている。すなわち、第1に結晶構造、第2にドナーからアクセプターへの電荷移動量 ρ である。これらはほぼ独立な因子で、基本的に同じ構造であっても、 ρ の値が違っただけで物質の示す性質が大きく異なることはよくみられることである。この最も典型的な例が表題の中性-イオン性転移(NI転移)である。NI転移は読んで字のごとく、ある種の電荷移動錯体が、温度、圧力などを変化させることにより、ファンデルワールス結晶的な中性状態から、構成分子が大部分イオン化したような状態に相転移する現象のことである。すなわち、錯体を $[D^{+\rho}A^{-\rho}]$ のように書いたとすると、 $\rho \sim 0$ (中性)と $\rho \sim 1$ (イオン性)の間を同一固体のなかで行き来するのである。中性-イオン性転移については様々な立場からの解説が日本物理学会誌[3]あるいは固体物理[4, 5, 6]誌上に掲載されているが、本稿では、物質科学的な立場からこの現象について解説してみようと思う。

^{*)} 本稿は、編集部の方から特にお願いして執筆していただいた記事である。

第2章 電荷移動錯体と中性-イオン性転移の基礎

まず、電荷移動錯体を構成する多種多様な分子のうち、本稿で登場する主な分子の形状を図1に示す。分子の形状は大体平面的であり、主に炭素の2p電子を起源とする π 電子が分子平面に垂直に突き出している。これらの平面的な分子が面を向かい合わせるようにして集合体を形成する。最近では C_{60} のような球状分子も現れ、有機結晶化学に一段とおもしろさが増している。このような分子を単位として電荷移動錯体あるいは塩が形成され、それらは非常に多様な構造を作るが、大きく分けると次の2つに分類することができよう(図2)。

(a) 同種分子が集合して、1次元的なカラムまたは2次元的な層状構造を作る場合。

(b) 異種分子がとなり合って、積層またはクラスターを作る場合。

(a) の場合がいわずと知れた有機金属、有機超伝導体を与える構造である。低温まで金属的な物質あるいは超伝導体を得るためには、伝導層を1次元的なものから2次元的なものにすることが必須の条件である。この構造は、ドナーによるカラムとアクセプターによるカラムが分離しているという意味で、分離積層(segregated stack)と呼ばれている。ドナー、アクセプターの

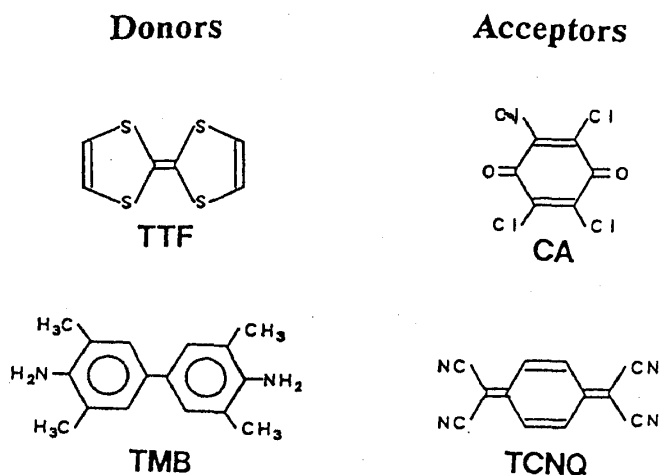


図1： 代表的な分子の構造。

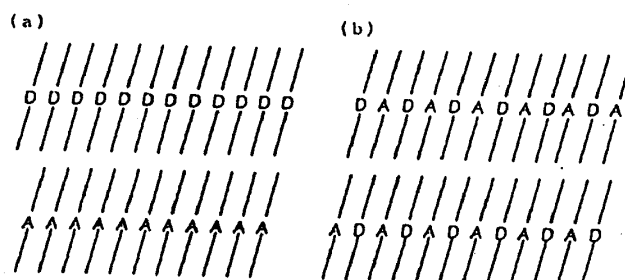


図2： 代表的な積層様式。(a)分離積層型、(b)交互積層型。

どちらかが無機イオンでできている塩の場合には例外無くこちらの構造をとるようである。一方(b)がN I 転移の舞台になる構造で交互積層(mixed stack)型と呼ばれる。伝導性は低く全て半導体ないしは絶縁体である。

さてここで中性、イオン性といった物質の状態が、その構造とどの様に係わっているかを見ておこう。まず電荷移動錯体を作ったときにそれが中性的であるか、イオン性的であるかはどのようなパラメーターによって決定されるのであろうか。図3にドナーとアクセプターの分子軌道が示してある。簡単のため、ドナーについては最高占有軌道(HOMO)、アクセプターについては最低非占有軌道(LUMO)のみを示し、ドナーのイオン化エネルギーを I_D 、アクセプターの電子親和力を E_A としてある。中性状態にあるDAペアをイオン化させるにはDからAへ電子を移してやる必要がある。それには $I_D - E_A$ のエネルギーを必要とするが、イオン性状態ではマードルングエネルギー αV の得があることに注意しなければならない。ここで V は最近接のDAペア間のクーロン引力、 α は構造に依存したマードルング定数である。全体では、中性状態からみたイオン性状態のエネルギーは $I_D - E_A - \alpha V$ となる。この値が0より大きいときには中性となり、0より小さいときにはイオン性となる。直観的には I_D が小さく E_A が大きいとドナーからアクセプターに電子が移動し、イオン性的になるであろうと考えられる。実際に、多くの電荷移動錯体の電子状態を調べ、それが $I_D - E_A$ とどのような関係があるかを模式的にまとめたものが図4である[7]。横軸の ΔE_{redox} はD分子とA分子の酸化還元電位の差であり、近似的に $\Delta E_{redox} = I_D - E_A - \Delta G$ と書ける。ここで ΔG は溶媒和エネルギーで約3.5 eVと見積もられている。交互積層型の場合には、 ΔE_{redox} 即ち $I_D - E_A$ が小さいときにはイオン性で、大きいときには中性となっており、直観とよく一致している。おもしろいのは分離積層の場合で、 ΔE_{redox} を大きくすると中途半端に電荷移動した状態(mixed valentな状態で、この中に有機伝導体は存在する)が現れるが、中性状態になることはない。つまり、 $I_D - E_A$ の大きいDAペアから電荷移動錯体を作ろうとしたときには必ず交互積層型の物質ができてしまうということになる。これは有機金属をねらって、mixed valentな物質を合成する際には都合の悪い状況である。実際、電荷移動錯体には交互積層型が非常に多い。ま

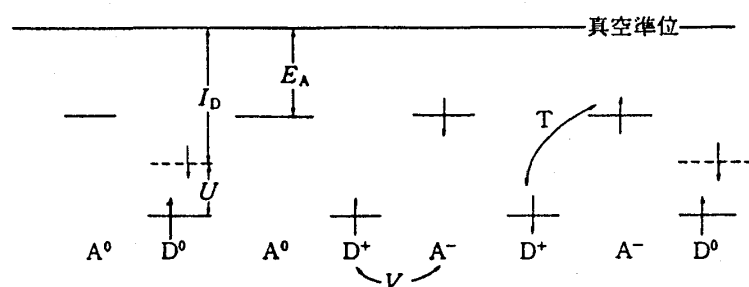


図3： 交互積層型電荷移動錯体の電子準位。

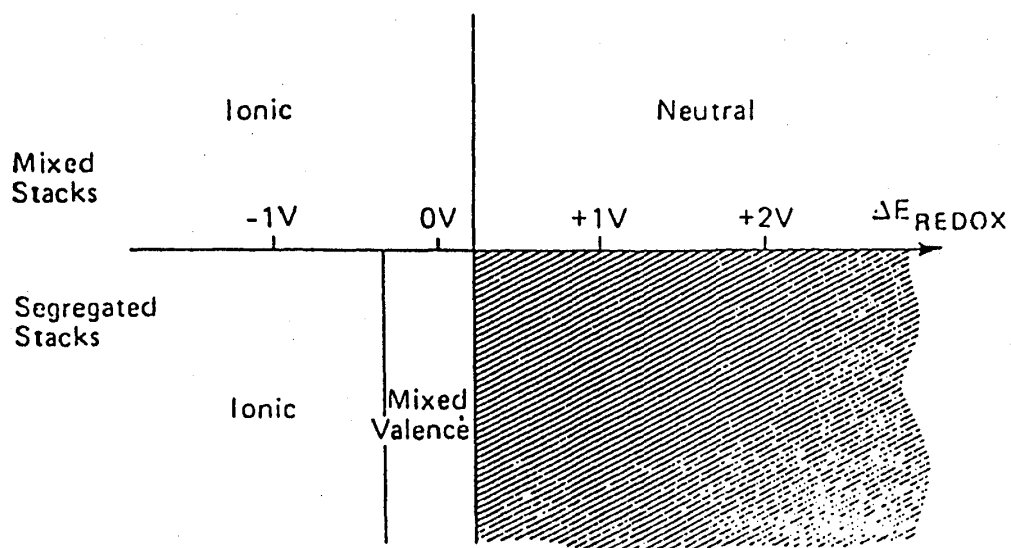


図4： ΔE_{redox} の関数として描いた分離型、および交互型錯体の模式的な相図。
分離積層型では、中性の錯体は存在しない。

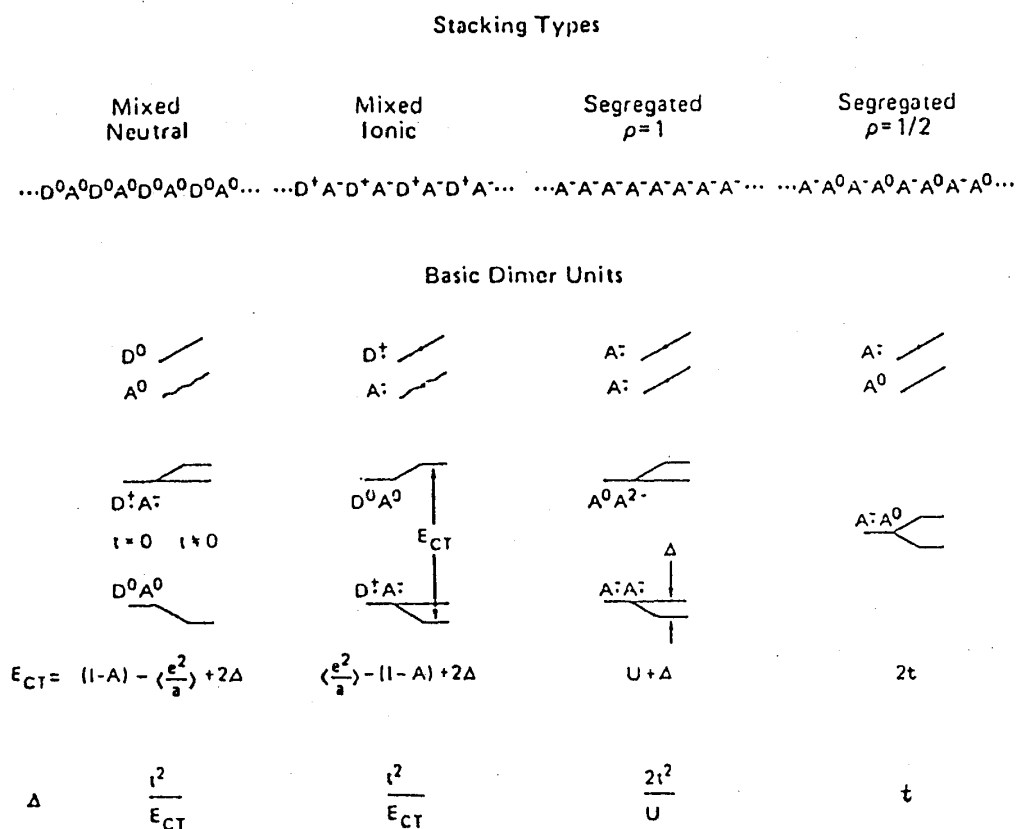


図5： 4つの代表的な電荷移動錯体とその基本ダイマー。エネルギー準位、電荷移動エネルギー E_{CT} 、安定化エネルギー Δ も示してある。

た、最近の有機超伝導体は全て分子と無機イオンの錯塩であることは、以上のような事情の反映であると考えられなくもない。

中性の分離積層構造が存在しない理由についてダイマーモデルにもとづいて簡単にコメントしておこう。図5には4つのタイプの積層様式と基本となるダイマー、その基底状態と第1励起状態のエネルギー準位を示してある。基本ダイマーとは face to face で向かい合った分子のペアである。第1励起状態は4タイプとも電荷移動 (CT) 励起である。例えば交互積層型の中性状態についてみてみよう。基底状態は $D^0 A^0$ 、第1励起状態は $D^+ A^-$ であり、その差は、 $E_{CT} = I_D - E_A - V$ である。V は先ほど述べた隣接 DA 分子間のクーロン引力である。ここで中性とイオン性2つの状態の間に混ざりがあるとしよう。具体的には DA 分子間の重なり積分 t である。これによって、基底状態は t^2/E_{CT} だけ安定化する。交互型のイオン性相も基底状態と励起状態が逆転しているだけで同じように考えることができる。図5に示した内の残り2つは分離積層型であるが、これらもやはり t によって安定化されている。 $\rho = 1$ の $A^- A^-$ における最低励起状態はやはり CT 励起状態 $A^0 A^{2-}$ であり、そのエネルギー U は A 分子の LUMO に電子が2つ収容されたときの電子間反発エネルギー (on-site Coulomb energy) である。 $\rho = 1$ の物質は大きな U のためにモット絶縁体となっていることが知られている (例えばアルカリ金属—TCNQ など)。U は交互型における NI 転移でも無視できない量である。 $\rho = 1/2$ の物質には金属も絶縁体も両方存在する。ところで、分離積層型の中性状態での安定化エネルギーはどうなっているのだろうか。基本ダイマーは $A^0 A^0$ であるが、 t を考えても CT 励起状態 $A^+ A^-$ のエネルギーは非常に高く大きな安定化エネルギーを得られないことは明確であろう。従って $A^0 A^0$ のような分離型ではなく、 $D^0 A^0$ のような交互型になってしまうのである。

このことから電荷移動錯体の形成には重なり積分 t が強く係わってくることが判るであろう。すると、先ほど中性状態をファンデルワールス的な結晶と呼んだがそれは必ずしも正確ではないことが判る。集合体を形成するうえで t が重要であるとなると、そもそも中性状態とイオン性状態を区別するものは何なのであろうか。 $t = 0$ の時にはこれらは $D^0 A^0$ 、 $D^+ A^-$ つまり $\rho = 0$ 、 $\rho = 1$ というように明確に区別できた。しかし $t \neq 0$ とするとダイマーモデルからみわかれるとおり $\rho = 0$ と $\rho = 1$ の状態が混ざってしまうため、電荷移動量 ρ は中途半端な値になってしまいイオンと中性の区別が明確でなくなってしまう。結論をいってしまえば、理論的には、分子上に孤立スピンが存在しない状態を中性と呼び、分子上に孤立スピンのある状態のことをイオン性と名付ける。つまり、いくら $I_D - E_A - \alpha V < 0$ となっても、D 分子 HOMO 上の2つの電子が A 分子の LUMO に移動するのではなく、通常1個の電子しか移動しないのである。物理の言葉では A 分子上の on-site Coulomb energy U が大きいということになる。従って、NI 転移はバンド絶縁体から磁氣的絶縁体への相転移ととらえられ、磁氣的モット転移と呼ばれることもある。従ってこのような考え方からすると、NI 転移のオーダーパラメー

ターは、電荷移動量 ρ ではなく、磁氣的ギャップ（中性相で有限、イオン性相で0）であるということになる。（但し、この見方は1次元的な積層構造を有する物質については正しくないことが判っており、それについては後述する。）

以上、実例をあげながらNI転移にとって本質的なパラメータが何であることを述べてきた。それをまとめると図3のようになる。すなわち、ドナーとアクセプターのエネルギー準位の差 $I_d - E_a$ 、隣接サイト間のクーロン引力 V 、隣接サイト間のトランスファー積分 t 、分子上のクーロン斥力 U である。 U の導入によりNI転移はハバード問題となり、おまけに有限の t が存在するため問題を厳密に解くことはできなくなってしまう。さらに1次元的な積層構造の場合は電子格子相互作用が重要な役割を果たすことが明らかになっており、さらに問題は複雑になる。

以上のようにNI転移は固体物理学上で現れてくるいくつかの重要なパラメータが一堂に顔を揃えた複雑な問題であり、その提唱以来多くの研究者の興味を引いてきた。この現象は色々な側面をもっていて研究者の立場によって様々なとらえ方ができる。例えば、交互積層型の錯体において電子的な最低励起は電荷移動（CT）励起子であることを考えると、中性相からみたイオン性相はCT励起子が自発的に凝縮した励起子相（excitonic phase）のようにみることできる。イオン性相からみた中性相もまたしかりである。次の節で説明する電子格子相互作用の効果は、NI転移に強誘電体としての性格をもたらす。以下では、現実のNI転移がどのような物質で観測され、どのような物性変化として現れるかを説明することにしよう。

第3章 NI転移の観測 — TTF-CAの場合

中性-イオン性転移はすでに1965年に理論的に予言されていたが[8]、それが交互積層型の錯体で現実に観測されたのは1981年である[9]。Torranceらは、多くの交互積層型の電荷移動錯体の光遷移エネルギー（CT励起子による）を調べ、図6の有名なダイアグラムを描いた。すなわち、横軸の $\Delta E_{r,dox}$ に対し、CT励起エネルギー E_{CT} をプロットするとV字型になるというのである。極小を中心として $\Delta E_{r,dox}$ 大きい領域は中性的であり、小さい領域はイオン性になっているというのである。この結果は次のように理解できる。前の節で述べた $t=0$, $U=0$ のモデルによると、中性結晶では $E_{CT} = I_d - E_a - V$ 、イオン性結晶では $E_{CT} = (2\alpha - 1)V - (I_d - E_a)$ と与えられる。これらは中性-イオン性相境界 $I_d - E_a = \alpha V$ において等しくなり、ここを頂点としたV字型になる。実験結果は $V=3.4\text{eV}$, $\alpha=1.5$ とするとかなりよく再現できる。ここまでは、図4の分類と同じことであるが、Torranceらはさらにこれらの物質に圧力をかけ、NI相境界に近いいくつかの中性の錯体（図ではF, G, H, I, J, K, N, Q）が数10kbarまでの圧力で鮮やかな色変化を起こすことを発見した。彼らはこの現象

を、高圧下で格子定数が減少しマーデルングエネルギーが増加した結果中性からイオン性への相転移が起こったのだと解釈した。図6で言えば、NI相境界 $I_0 - E_0 = \alpha V$ が V の増加とともに右側へシフトし境界近傍の中性錯体がイオン性になったと言うのである。彼らはさらに続報を発表し、圧力下で色変わりが認められた錯体F（テトラチアフルバレンークロラニル略してTTF-CA）が、常圧下でも温度を下げることによってNI転移を起こすことを見いだした[10]。かくて、NI転移の研究は常圧でも実験可能なTTF-CAを中心に発展することになったのである。さて以下ではなぜ色変わりをもってしてNI転移の発見と言えるのか、或いはNI転移はどのような物性変化によって確証されるのかなどをTTF-CAを中心に述べて行こう。

まず、Torranceの見出した可視域での色変化について述べよう。図7にTTF-Ca単結晶の反射スペクトルを示す[11]。単結晶ではa軸方向に交互積層した1次元のカラムが並んでおり、分子面はa軸に対してほぼ90°傾いている。したがって、単結晶の反射スペクトルを測定することによって各吸収ピークの同定が可能になる。まず、積層軸に平行(E//a)に偏光した光に対する反射スペクトル(図7(a))に現れるピークは、CT吸収に対応している。根拠としては、第一に、E⊥a方向にはこのエネルギー領域には構造は観測されず、この吸収がほぼ完全にa軸方向に偏光していること、第二に、電荷移動という過程が分子面が向かい合ったa軸方向に起こることがあげられる。これがTorranceのV字型のダイアグラムで示されていたE_{CT}に対応する。色変わりを反映するのは図7(b)の方で構造B, C, D, EはE⊥aにほぼ完全に偏光している、すなわちこれらの遷移はほぼ分子面内に偏っている。それ故、E⊥aで観測された構造は分子内吸収に対応すると結論される。分子内吸収が84 Kで不連続的に低エネルギーにシフトしていることが色変わりの原因であり、NI転移が起こった根拠とされたものである。

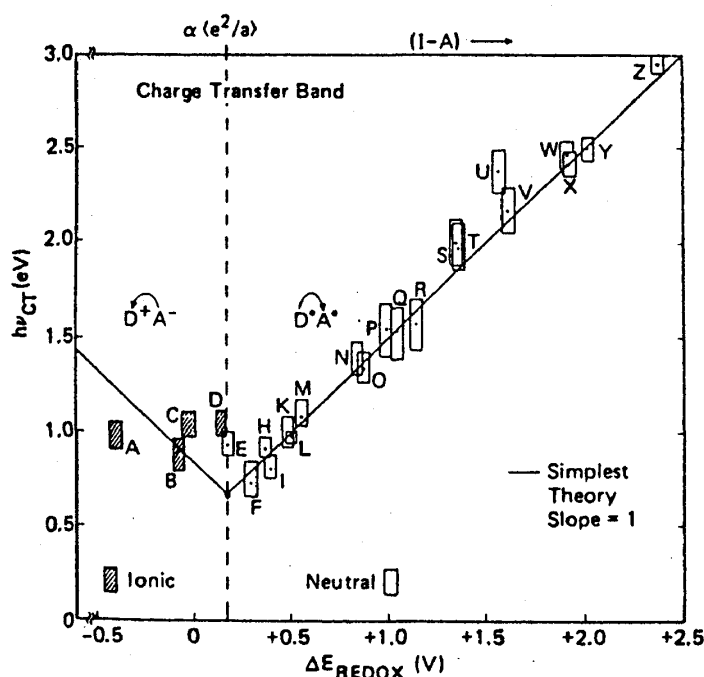


図6：

様々な交互積層型錯体における電荷移動吸収帯のエネルギー位置を、 ΔE_{redox} の関数としてプロットした図。

一般に無機元素イオンの価数を調べる時、我々はXPSなどイオンそのものの情報が得られる手法を用いる。有機分子の場合も全く同じで、分子内吸収は分子の価数を測るXPSのようなものである。ただ分子という入れ物が大きいので、内殻吸収に相当する分子内遷移が可視、紫外のような低エネルギーになっているだけのことである。吸収のエネルギー位置から分子の価数(D分子からA分子への電荷移動量 ρ)を定量的に決定する法則はないが、経験的には分子内吸収の低エネルギーシフトは ρ が増加したことを意味している。このことからTorranceは色変わりによってNI転移が起こったと結論したのである。しかしスペクトル変化の証拠だけではいかにも不十分であると誰しもが感ずるであろう。より確かな証拠は赤外分子内振動吸収、及び、磁気的な測定によって得られる。

図8にやはり単結晶の赤外偏光反射スペクトルを示す。(a)は分子面に平行に偏光した成分、(b)は積層軸に偏光した成分である[3]。スペクトル(a)の構造はクロラニル分子上のC=O伸縮振動モードに対応する。C=Oボンドは分子上で電子が集中しやすいところで、このモードは分子の価数に非常に敏感であることが知られている。この位置からCA分子上の ρ の値が約80KのNI転移点において0.3(中性)から0.7(イオン性)へと不連続に変化したと結論される。赤外振動による ρ の決定は可視反射スペクトルと等価な情報であるが、より定量的かつ直接的である点が優れている。

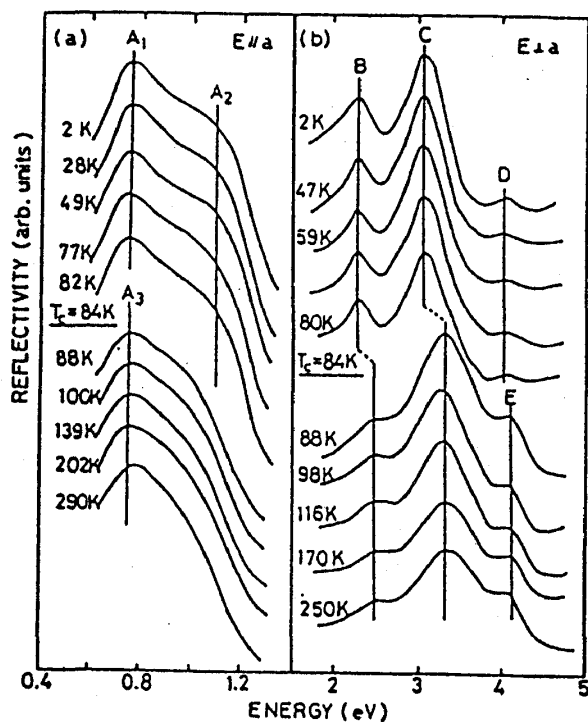


図7：TTF-CA単結晶の可視領域偏光反射スペクトル。

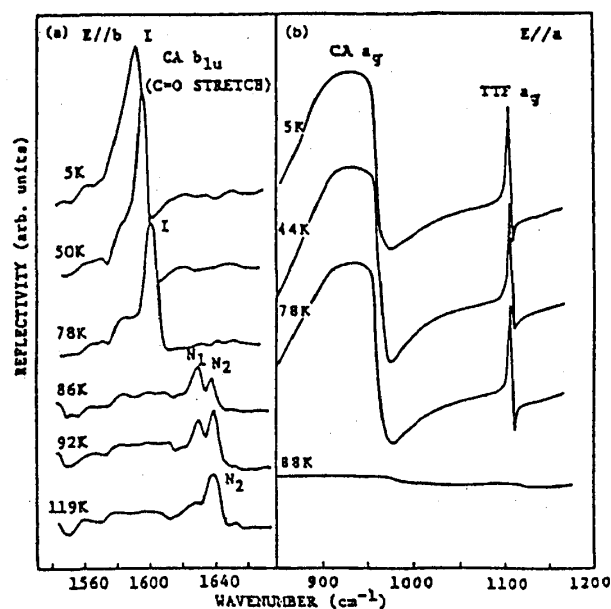


図8：TTF-CA単結晶の赤外偏光反射スペクトル。

図8(b)に見られる構造はCA及びTTFの全対称(a_g)モードによるものである。 a_g モードのように対称性の高い振動モードは、孤立分子、あるいは対称性の高い結晶中では通常赤外不活性である。具体的にいうと、交互積層カラムの中でD分子とA分子が等間隔に一樣に積層しており分子を中心とした反転対称性がある場合には、 a_g モードは光学不活性である。ところが、この赤外吸収が $T_c = 81\text{ K}$ 以下のイオン性になると非常に強く活性化されていることが図から判る。これはTTF-CAがイオン性になったと同時に結晶中の何らかの対称性が落ちるような構造変化が起ったことを意味している。この構造変化はX線回折によってさらにはっきりと確認された[12]。それによると、隣合ったDA分子が二量体(dimer)を形成し分子を中心とする反転対称性が失われたことが明らかになったのである。この構造変化が a_g 振動を強く活性化しその偏光方向が積層軸に平行になっている理由については、ここでは詳しく述べないが、重要な結論は a_g 振動はCT錯体における二量体化の非常に鋭敏な微視的プローブになっていることである。赤外 a_g モードの測定は、交互積層型だけではなく、分離積層型の錯体についても同様に適用することができる上、赤外振動の振動数オーダーでのスナップショットに対応した情報が得られるためX線構造解析と相補的な知見が得られるなど、極めて有用である。

さてTTF-CAにおいてイオン性相にはいると同時に一樣であったDA積層が二量体化することが明らかになったが、NI転移しないもとからイオン性の錯体ではどうなるのかを述べておこう。イオン性の交互積層型の錯体にも、当然二量体化していない一樣な積層構造の物質が数多く存在する。ただ、イオン性錯体は、ほぼ例外なく低温でDA対の二量体化を伴う相転移を起こすことが知られている。イオン性の錯体においては、各分子 D^+A^- が開殻構造となっているため、 $S = 1/2$ のスピンのもっていることが二量体化の原因である。このスピンの分子間の重なり積分 t によって反強磁性的に相互作用をしているため、イオン性DA錯体は1次元反強磁性ハイゼンベルグ・スピン系とみなすことができる。この系は、二量体化を起こすような電子格子相互作用に対して不安定であり、スピンパイエルズ転移と呼ばれる相転移を起こすことが知られている。その結果、一樣に積層していた高温相で常磁性的であった1次元反強磁性鎖錯体は、二量体化とともに磁性を失う。現実のイオン性の交互積層錯体も全てこの相転移を起こして非磁性になってしまうのである。

TTF-CAのNI転移においては、イオン性になると同時に格子の二量体化も起こってしまった訳である。つまり、NI転移は磁気的には非磁性(閉殻構造による)から非磁性(一重項二量体による)への転移である。従って、イオン性相を分子がラジカルとなってスピンを持つようになった状態と定義することは不可能である。TTF-CAのように1次元的な物質においては、NI転移のオーダーパラメーターは電荷移動量 ρ でも磁氣的ギャップでもなく、格子の二量体化の強さなのである。図7、8に示したように転移は $T_c \sim 81\text{ K}$ で1次相転移的に起こる。オーダーパラメーターである格子の二量体化すなわち、 a_g 振動の吸収強度も不連続的に強くなる。

現実のNI転移においてイオン性相が二量体化しているため、分子がラジカル化してスピンをもっていることを確かめることはできなくなったが、イオン性であることを反映した磁気的な異常を検出することはできないのであろうか。図9にESR測定から求めたスピン帯磁率 χ の温度依存性を示す[13]。中性相のもとでは χ の値は非常に小さく、この相が非磁性であることを示している。ところがイオン性相にはいると χ が急激に大きくなりその後低温で $\chi \sim 1/T$ のようなCurie常磁性を示すようになる。ESR信号の詳しい解析によれば、スピンはTTF分子上のものとCA分子上のもの2種類が存在し、その数は、10000分子当たり1個のオーダーである。ESR共鳴線に運動による尖鋭化の効果がみられるため、これらのスピン種は熱活性的に運動していると考えられる。以上の結果とイオン性相の二量体化構造を考えると、イオン性相で観測されたスピン種は二量体化秩序の欠陥構造ではないかと考えられる。

いうまでもなくこの推測はポリアセチレンのスピンソリトンからヒントを得たものである。図10にポリアセチレンのスピンソリトンと、交互積層錯体のスピンソリトンと比較した模式図を示す。ポリアセチレンは炭素の二重結合、一重結合の繰り返し構造を持つが、その結合交替欠陥の一つとしてスピンソリトンの存在が明らかにされている。ポリアセチレンにおいてはスピンと電荷の自由度が完全に分離されているため、スピンソリトンは電荷を持たず中性である。一方イオン性電荷移動錯体のスピンソリトンは図10のような構造を持つと考えられるため、全体として $1-\rho$ の電荷をもっている。すなわち、NI転移系では電荷とスピンの自由度が絡み合っているため、中途半端な電荷を持つのである。このように、TTF-CAさらには交互積層型の電荷移動錯体においては一次元的構造を反映して種々のソリトンの欠陥が生じ、

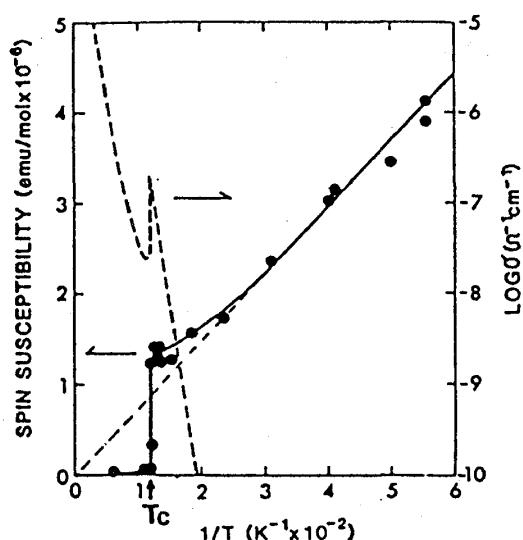


図9： TTF-CA単結晶のスピン帯磁率の温度依存性（黒丸）。点線は電気伝導度の温度依存性。



(a) ポリアセチレンのスピンソリトン



(b) イオン性DA錯体のスピンソリトン

図10

これらが系の物性を大きく支配していることが最近明らかになってきている。このことについては後で少し触れる。

いずれにしてもスピンを有する欠陥が発見されたことは、二量体化したイオン性相において分子がラジカル的になっていることの間接的な証拠になっており、スピン体磁率の異常はNI転移の証拠として重要な位置を占めているのである。以上、NI転移の証拠として

①電荷移動量 ρ の変化（分子内電子遷移、または分子振動による光吸収）

②格子の二量体化

③スピン帯磁率の異常

の三つを上げて順に説明してきた。このことから判るとおり、中性—イオン性転移はその名前から予想されるほど単純なものではなく、複雑な要因が絡み合った現象であることが判ると思う。以下では、最近発見されたTMB—TCNQ系を中心に、NI転移の多様性を見てみよう。

第4章 NI転移の多様性

前章でTTF—CAを例にとってNI転移の説明をしてきたが、実は常圧下で、単に温度を下げるだけでNI転移が起こったと確認されたものは、TTF—CAを含めてたったの2種類しかない。高圧下でのNI転移はいくつか報告されているが、上にあげた3つの条件を全て満足しているわけでは必ずしもない。特に高圧下での測定は単結晶を用いないで行われることが多いため、現象の本質がばかされてしまっている場合も多いと考えられる。本章では、特徴ある例を挙げながら、NI転移の諸相を紹介する。

§4-1 常圧でのNI転移

常圧下でNI転移が確認されているもう一つの物質はTMB—TCNQと称されるものである[14]。TMB（3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン）分子とTCNQ（テトラシアノキノジメタン）分子の分子構造は図1に示した通りである。この錯体には単斜晶系と三斜晶系という2つの多形が存在し、ともに交互積層型のカラム構造を持つという珍しい例であるが、このうち単斜晶系において常圧下NI転移が発見された。単斜晶TMB—TCNQにおける電荷移動量 ρ の温度変化をTTF—CAと一緒に示したのが図11である。両物質とも、温度を低下させて行くとある転移温度で不連続な ρ の変化がみられるが、その様子は極めて対照的である。TTF—CAの方は転移点約81Kで ρ の値が0.3から0.7へと変化し、文字どおりのNI転移に近い変化が起きていることが判る。一方、単斜晶TMB—TCNQのNI転移は約200Kで比較的大きな温度ヒステリシスを伴っておこるが、 ρ の値は0.6（中性相）から0.7（イオン性相）へとぶだけである。これは文字どおりのイメージからはとても納得しが

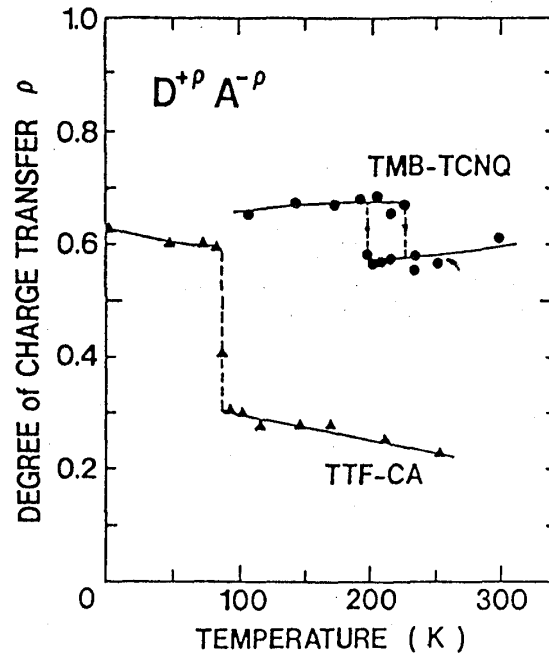


図1.1 : TTF-CAと単斜晶TMB-TCNQにおける電荷移動量 ρ の温度依存性。

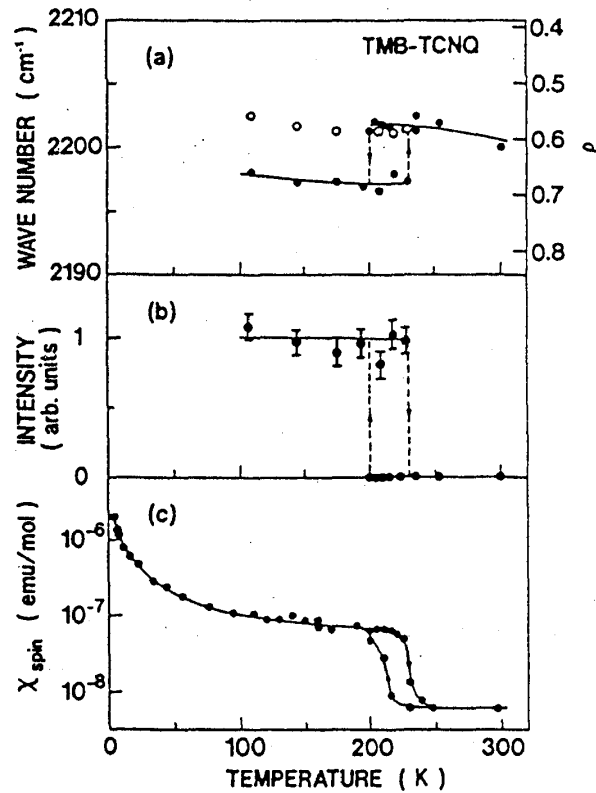


図1.2 : 単斜晶TMB-TCNQにおけるNI転移の証拠となる物性の温度変化。(a)赤外 b_u モードのそれから見積った電荷移動量 ρ 。(b)赤外 a_u モードの強度。(c)スピン帯磁率。

たいNI転移である。

どうしてTMB—TCNQの異常をNI転移と同定するのかを、前章の3つの条件に照らして示したのが図12である。(a)には赤外振動から見積もられた ρ の値、(b)にはやはり赤外振動から見積もった二量体化の強さ、(c)にはスピン帯磁率の、温度依存性を示す。 ρ の値はTCNQ分子のCN伸縮振動モードの位置から、従来の経験則を用いて導出したものである。それによると高温相で0.6という大きな値をもっていることになり、一見分子はイオン化しているかのように思われる。しかし、(b)から高温ではDA積層鎖が二量体化していないこと、(c)からこの状態での帯磁率が非常に小さいことがわかり、これら二つの条件を満たす状態は、NI転移の言葉では、中性状態にほかならないことが判る。しかも、転移点200Kでの変化はTTF—CAと全く同じであるため、TMB—TCNQでも、TTF—CAと同じ現象が起こっていると考えざるを得ない。このように現実に観測されるNI転移は言葉のイメージとはかけ離れてしまったものもあることに注意しなければならない。前章でも述べたが、1次元系でのNI転移においては、マードルングエネルギーの利得もさることながら、電子格子相互作用によるスピンパイエルス的なエネルギー利得も大きな役割を果たす。TMB—TCNQのNI転移においては後者がより支配的なトリガーとなっているのではないかと考えられる。

§4-2 中性—イオン性共存

さて、単斜晶TMB—TCNQのNI転移が、図12によって確認されたわけであるが、図12(a)をよくみると、低温のイオン性相でも中性を特徴づける点が残っていることが判る。低温では、全ての分子がイオン性($\rho = 0.7$)に転換しているのではなく、一部の分子は中性($\rho = 0.6$)のまま残っていることを表している。つまり低温相は完全なイオン性相ではなく中性とイオン性の分子が共存した相なのである。この共存はミクロなスケールでも見られる本質的なものなのであろうか。ここではNI共存の問題を単斜晶TMB—TCNQにおける圧力誘起NI転移を中心に議論する。図13にNI転移物質の温度—圧力平面の相図を模式的に示す。格子定数の減少がイオン性相を安定化させるため、相境界はP—T平面で右上がりになっている。温度変化は温度軸上のスキャンを行っていたが、圧力誘起転移では室温において圧力軸に平行なスキャンを行うことになる。

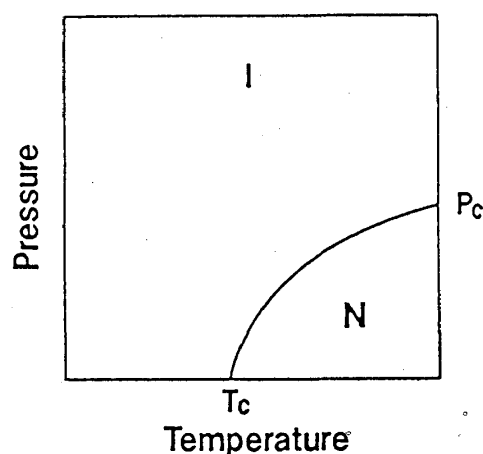


図13：NI転移系の模式的な温度—圧力相図。

図14に顕微分光法によって測定した単斜晶TMB-TCNQの高圧下での反射スペクトルを示す[15]。光の偏光はDAスタック軸に垂直である。低圧で2.2 eVにあるピークはTCNQ分子内の電子遷移に対応しTCNQの価数に非常に敏感なバンドである。この反射スペクトルが、圧力を高くしてゆくと $P_1 \sim 6 \text{ kbar}$ と $P_2 \sim 20 \text{ kbar}$ の2点で不連続的に変化することがわかる。急激なスペクトル変化から圧力誘起NI転移が起っていることは明確であるが、注目すべきは不連続的な変化が2回見られることである。しかも2つの転移圧力以外ではスペクトルはほとんど変わっておらず、測定範囲内では本質的に3種類の反射スペクトルが見られるのみである。この変化の様子はクラマースクローニヒ変換によって求められた誘電率の虚部 ε_2 のスペクトルを見ることによってより明確になる。3つの圧力領域での代表的な ε_2 スペクトルを図15に示す。2.18 eV付近が等吸収点的になっていることがわかる。しかも中圧相($P_1 < P < P_2$)のスペクトルは低圧相と高圧相のスペクトルの重ね合わせとして $\varepsilon_2(P, \omega) = (1-F)\varepsilon_2(4.9 \text{ kbar}, \omega) + F\varepsilon_2(27 \text{ kbar}, \omega)$

ではほぼ記述できるのである。図の9.7 kbarでは高圧相の重みを $F = 0.6$ にとるとスペクトルがよく再現できる。この F はイオン性に転換した分子の全体に対する割合と考えてよい。スペクトル解析から求めた F の圧力依存性は図15の挿入図のようになる。以上の事実から以下のような描像を描くことが出来る。

高圧下の単斜晶TMB-TCNQにおいて個々のTCNQ分子にはとりうる状態が2つあ

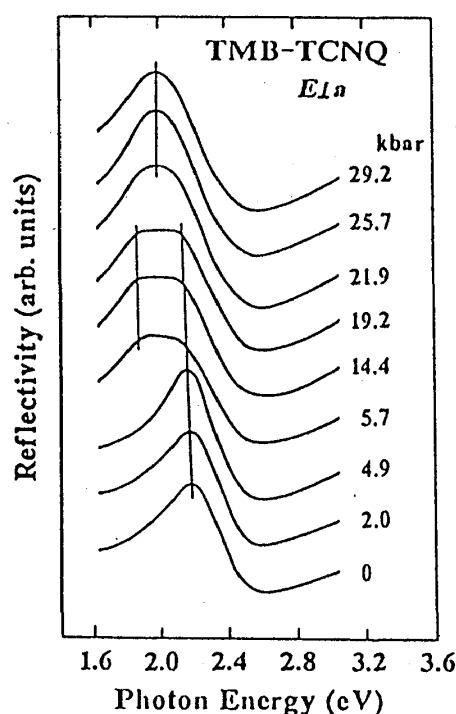


図14： 単斜晶TMB-TCNQの高圧下の偏光反射スペクトル。

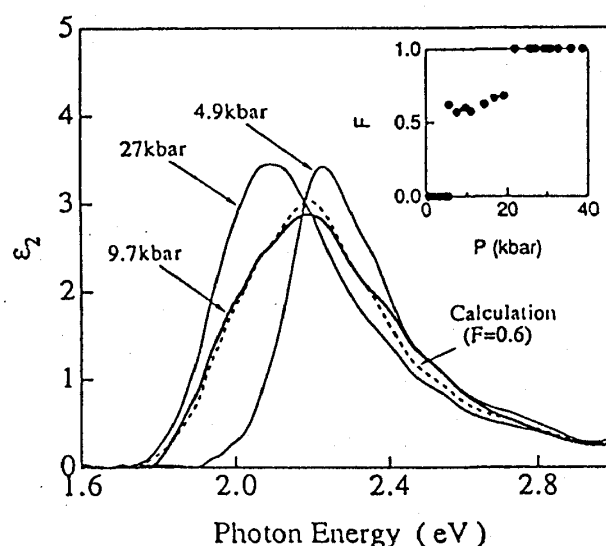


図15： 高圧下の反射スペクトルをK-K変換して得られた ε_2 スペクトル。

る。1つは低圧の中性状態、いま1つは高圧下の状態であり、これは厳密な証拠はないがイオン性状態であろうと考えられる。圧力を上げてゆくと圧力 P_1 で約6割のTCNQ分子がイオン性に転換するが残りでは中性のまま残っており、この状態は P_2 の直下まであまり変わらない。 P_2 よりも圧力が高くなるとほとんど全ての分子がイオン性になってしまう。この様に、イオン性分子の分率が2段階で不連続的に変わる相転移が起きているのである。しかも、TMB-TCNQの常圧下低温相の反射スペクトルは高圧でみられるスペクトルのいずれとも異なっていることから、低温相と高圧相は連続的につながっていないだろうと考えられる。したがってP-T相図が非常に複雑になっていることが予想される。

ここで、TTF-CAでの圧力誘起NI転移に話を移そう。TTF-CAの常圧NI転移では、 $T_c = 81\text{ K}$ ですべての分子が一斉にイオン性に転換した。しかし室温での圧力誘起NI転移ではやはりNI共存がみられている。この事実は単結晶の可視域の反射スペクトル[16]と、赤外振動吸収[17]によって確認されている。ところがTTF-CAでのNI共存ではTMB-TCNQと対照的に、イオン性になった分子の分率 F が連続的に変化してゆくことが知られている。 F の値の圧力依存性を模式的にまとめて示すと図16のようになる。最も単純には一度にすべての分子がイオン性に变化するはずで、実際、TTF-CAでは温度低下によってSimple Theoryのような転移が起る。TMB-TCNQは F が2段階で不連続に変化する。高圧下のTTF-CAでは、すべての分子がイオン性に転換し終るのは11 kbarであるが、すでに8 kbarあたりからイオン性の分子が出現し、圧力上昇と共にその分率が増えてゆく。

かくしてNI転移の起り方には次のようにいくつかの種類があることが明らかになった。

- (1) F が不連続に0から1へ飛ぶ。
(TTF-CA常圧)
- (2) F が不連続に多段階で変化する。
(TMB-TCNQ高圧)
- (3) F が連続的に0から1へ変化する。
(TTF-CA高圧)

NI共存がみられる(2)と(3)については、X線による確証が得られていないが、他の実験による傍証などからこれらのNI共存はマクロなスケールのもではなく、ミクロなスケールの本質的な共存であると信じられている。

(1)はマーデルングエネルギーと電荷移動エネルギーのバランスという最も単純な議論から

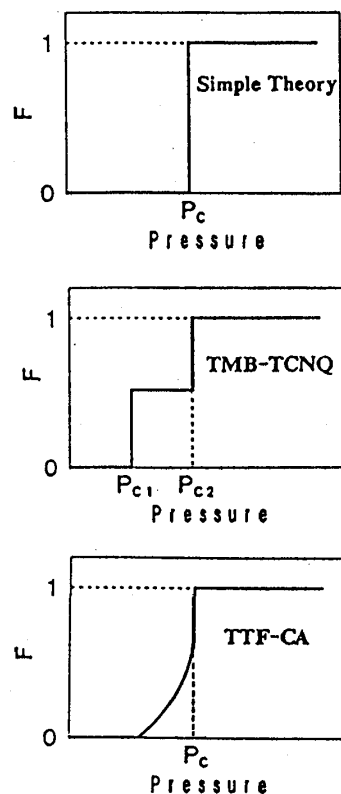


図16: NI転移の3つのパターン。

期待される典型的なN I 転移である。(2)と(3)の現象は単純な平均場近似的なモデルからの拡張が必要であることを示唆しており、これに関して定性的な議論がなされている。これらはいずれも、中性相とイオン性相のエネルギーがN I 転移点近傍でほぼ縮退しているため、弱い摂動によって多彩な現象が現れうるという考え方を基礎にしている。

まず(2)の現象は、HubbardとTorranceによって予言された[18]。彼らによると積層方向だけではなく、3次元的に配列した分子からのマードルングエネルギーまで考慮するとN I 相境界では均一なイオン性相はかえって不安定になる。これをTMB-TCNQに即して説明しよう。図17はTMB-TCNQの積層軸(a軸)に垂直なbc平面内の分子配列を示したものである。N I 転移のトリガーとなるのは分子間隔のいちばん近いa軸方向のマードルングエネルギーである。しかし、実際にどのような相転移が起るかは分子の3次元的な配列に依存する。近似的にTMB分子とTCNQ分子は同一平面内にあると考えてよく、積層軸間のクーロン相互作用の符号はおもに最近接の分子が同種か異種かということによって決められる。

図14の構造においてはb軸がc軸よりかなり長いために $c < d$ となっており、最近接の分子はc方向に存在する同種の分子である。従って積層軸間のマードルングエネルギーは正となり、均一なイオン性相は不安定になることがわかる。安定な相は、たとえば図に示したように中性の層とイオン性の層が交互に現れるようなタイプの不均一な構造となるであろう。マードルングエネルギーの一種のフラストレーションによって現れる図のような効果をステージングと呼ぶ。ステージング効果は、競合する相互作用が存在するスピン系などでみられる複雑な磁化過程や相転移現象に近い性格をもつといえよう。

実はTTF-CAの構造は単斜晶TMB-TCNQと同じなのである。従ってTTF-CAでも同じ様なステージングが観測されてもよさそうに思われる。しかしTTF-CAにお

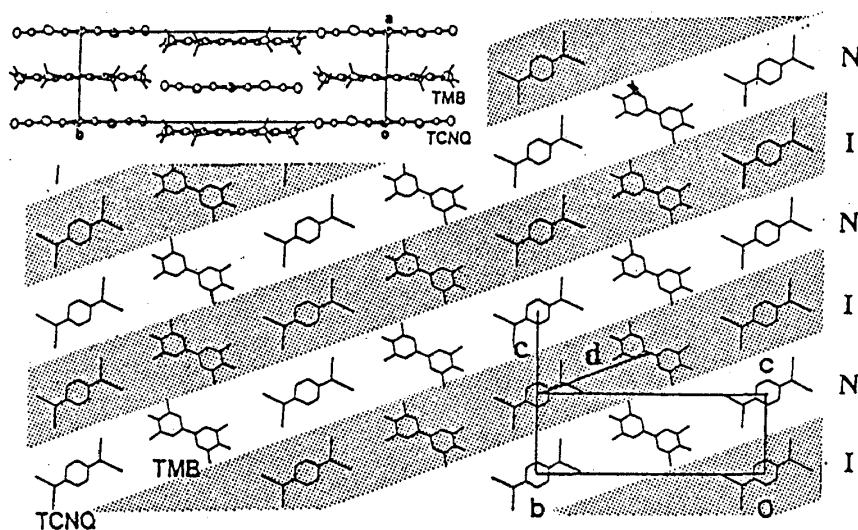


図17： 単斜晶TMB-TCNQの積層軸に垂直なbc面内の分子配列と予想されるN I 共存の様式。

けるb軸とc軸の比はTMB—TCNQほど大きくなく、積層軸間のマードルングエネルギーはステージングに不利になっている。TTF—CAでステージングがみられないのはこのためであると考えられる。

(3) の連続的なNI転移は(1)(2)の不連続的な変化とは大きく趣を異にしている。相転移が連続的になっていることは、系の低次元性が反映した結果ではないかと考えられる。TTF—CAのNI転移が低温で不連続、高温で連続的になっているのは低エネルギーの励起状態が関与していることが予想できる。NI相境界上の系の自由エネルギーを、NI転移のオーダーパラメーター ξ すなわち、格子の二量体化の関数として図18に示す。 $\xi=0$ は格子ひずみのない中性相に対応する。 $\xi \neq 0$ がイオン性相を表すが ξ の符号に+と-があるのは前章で示したように二量体化のパターンが $[D^+A^-]$, $[A^-D^+]$ と二つあるためである。イオン性の錯体、あるいは、ポリアセチレンのような物質では $\xi=0$ には極小状態がないため、これらの物質では2つの極小のみである。系が1次元的であるため、これらのエネルギー極小の状態間を結ぶようなキンクの励起エネルギーが非常に低くなり、系の物性を支配するようになる。 $\xi=\pm\xi_0$ の間のキンクはソリトンという名で呼ばれる。図18のような場合には $\xi=0$ と $\xi=\xi_0$ の間を結ぶキンクの励起エネルギーも非常に低くなりうる。このキンクを永長はNIドメイン壁と呼んで、TTF—CAの場合にはその励起エネルギーが室温のオーダーまで小さくなりうることを示した[19]。すなわち、室温で圧力を増加させると1つの積層軸上に中性のドメインとイオン性のドメインが共存して存在するようになり、その割合が連続的に変化してついにはすべてがイオン性に転換するという描像が浮び上がる。

1次相転移では2次相転移と違い前駆現象はないというのが従来の常識である。しかし、系の次元性が何らかの意味で低い場合には揺らぎとしてドメイン壁が励起され前駆現象を引き

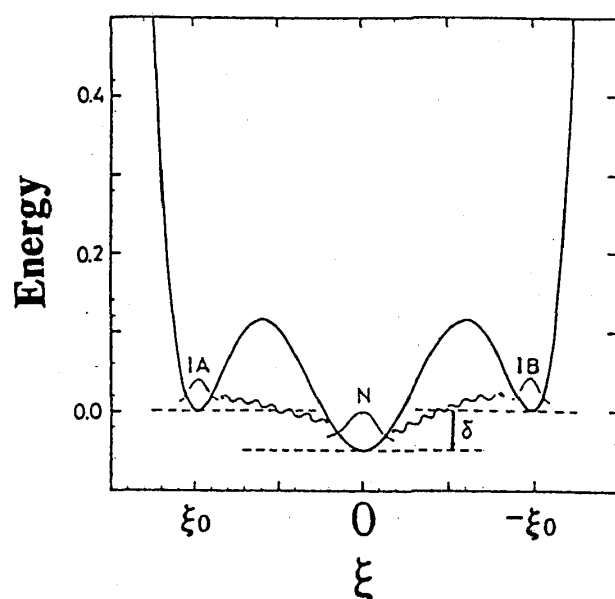


図18：

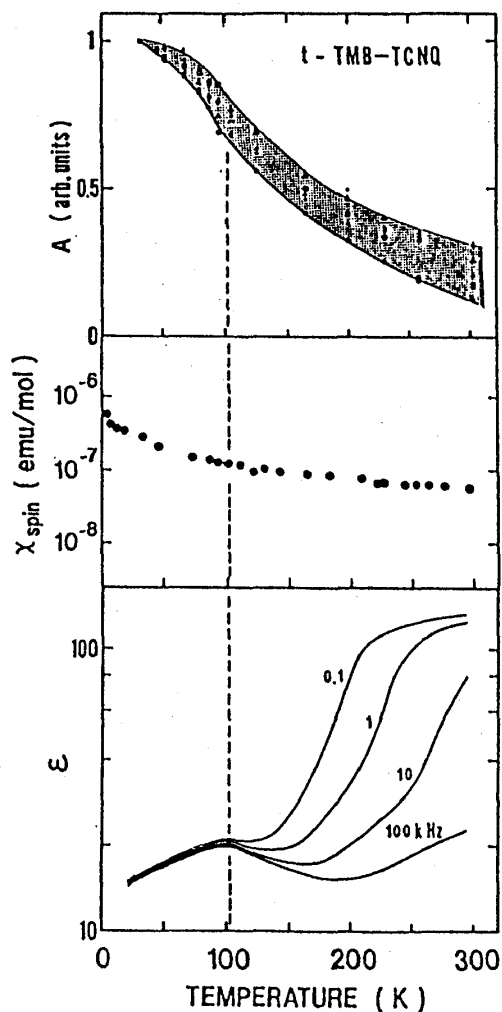
TTF—CAにおけるNI転移近傍の系のエネルギーをオーダーパラメーターに対してプロットしたもの。中性相Nとイオン性相IA, IBの間に熱的トンネリングがある。

起すことが最近明らかになってきている。TTF-CAにおけるNI共存はこのタイプの前駆現象として解釈できるというわけである。

以上中性-イオン性共存について述べてきたが、この問題は系の不均一性の問題であるため試料の不完全性の効果が常につきまとう。X線構造解析を含めた精密な研究が焦眉の急とされている。

§4-3 強誘電的相転移

常圧でNI転移をおこすTMB-TCNQには三斜晶系の多形が存在し交互積層型の構造をとることを§4-1で述べた。この物質にはNI転移が存在しないのであろうか。同じ分子の組合わせから構成される交互積層型の錯体の比較は、NI転移の性格を議論する上で重要である。結論を先に述べるとこの物質は室温常圧では中性状態にあるが、低温にしても高圧下でも電荷移動量の変化は観測されない。ところが、低温または高圧下で格子の二量体化が起るのである。



三斜晶TMB-TCNQを特徴づけるいくつかの物性の温度依存性をまとめて示したのが図19である。まず(a)には赤外の a_g 振動モードの吸収強度を温度の関数として示してある。低温で強度が強くなっていることから、格子の二量体化が起っていると考えられる。赤外振動スペクトルから室温での電荷移動量 ρ を見積ると、単斜晶系の場合と同じく0.5~0.6程度と大きくこれをもってして中性かイオン性を判断することは出来ない。

(a)の結果から次の二つの可能性が考えられる。まず、錯体はイオン性で温度低下とともに、スピナーバイエルス転移をおこして格子が二量体化した。もう一つの可能性は、中性の錯体がNI転移を起こした。これらを明らかにするために、(b)にESRから求めたスピン帯磁率の温度依存性を示す。帯磁率は 10^{-8} emu/molのオーダーで非常に小さく、錯体は中性状態にあると考えることができる。

図19： 三斜晶TMB-TCNQにおける

(a)二量体化、(b)スピン帯磁率、(c)誘電率の温度依存性。

(イオン性の錯体の帯磁率は通常 10^{-4} emu/mol 以上である。) 従って後者の可能性が考えられるが、低温での帯磁率には第3章で述べたようなNI転移特有の異常がみられない。しかも、可視領域の反射スペクトルや赤外の b_u モードの吸収にもNI転移の兆候は見い出せない。これらの事実は、三斜晶TMB—TCNQが従来知られているようなタイプの相転移を起しているのではないことを物語っている。(c)には誘電率の温度依存性を示す。約100Kでキンク的な異常がみられ、ここで何らかの誘電転移が起っていることを示している。この誘電異常は(a)の格子の二量体化と対応していると考えられる。つまり、あたかも中性のまま二量体化を起してしまったように見えるのである。

ここで交互積層型錯体の格子の二量体化について復習しておこう。[DA]というくりかえし構造をもつ積層鎖が二量体化すると軸方向の反転対称性が完全に消失することに注意しなければならない。ここが通常のスピン—パイエルス系と異なるところである。従って二量体化を起すDA錯体はすべて一次元的な強誘電体であると考えることができる。(これは、必ずしも、三次元的な強誘電体であることを意味しない。隣合ったスタックが反対方向の双極子をもつ可能性があるからである。) DA錯体の二量体化にはスピン—パイエルス的なエネルギー利得だけでなく、強誘電的な(静電的な)利得も寄与している可能性がある。つまり、スピンのあるなしに関わらず、1次元的に正と負のイオンが交互に並んだ系では二量体化してdipoleをそろえた方が一様に並んだ状態よりもエネルギー的に安定であるというわけである。もし強誘電性の寄与が大きい場合には、たとえ中性相であっても ρ がある程度の大きさをもっていれば二量体化によってエネルギーを得ることができるはずである。三斜晶TMB—TCNQが中性のまま二量体化したように見えるのは、強誘電的な二量体化を最も顕著に反映した効果ではないかと考えられる。ただ一旦格子が二量体化してしまえば、イオン性と中性相の区別を厳密につけることには意味がなくなってしまう。この意味では三斜晶系の二量体化も一種のNI転移といってもいいかも知れない。

もともとTMB—TCNQは明らかにNI相境界近傍に位置する物質であり、且つ格子も二量体化しやすい物質のように見えるが、なぜ単斜晶系だけが通常のNI転移を起し、三斜晶系は起さないのであろうか。これには三次元的な分子配列が重要な寄与をしているように思われる。単斜晶TMB—TCNQでは、図17に示したように単位胞の中にDA積層鎖が2本含まれ、積層軸に垂直な平面内でドナーとアクセプターが比較的近くにくるような構造をとっている。この場合には適当なNI共存状態を作ることにより3次元的なマーデルングエネルギーを得ることができ、NI転移が発現した。ところが、三斜晶TMB—TCNQは単位胞の中に1本しかDA積層鎖がないため、図17の様な図を描いたとすると、すべてが同種分子が並んだような図になってしまう。従って三斜晶TMB—TCNQにおける積層間のマーデルングエネルギーは常に+であり、三次元的にはイオン性相は安定化されないことがわかる。以上のような事情が、三斜晶TMB—TCNQにおける通常のNI転移を抑制していると考えられる。

TTF-CA、単斜晶及び三斜晶TMB-TCNQという3つのタイプのNI転移系を比較してゆくと、NI転移の起り方が結晶構造と密接に関係していることがあらわになってくる。これらの錯体は疑いなくNI相境界に位置しすべてDA積層鎖をもっているが、3次元的な構造がわずかに違っているだけで物性には大きな違いがでてくる。NI相境界に近い物質は数多くあるが、1つの物質でNからIへの転移を起すものがごくわずかなのは、この現象が結晶構造の微妙な違いに大きく左右されているからではないだろうか。

§4-4 2:1錯体でのNI転移

これまではドナー分子とアクセプター分子の数の比が1:1で1次元的な積層鎖をもつ錯体だけを紹介してきたが、本節では、D:Aが2:1で1次元的な積層鎖をもたない物質のNI転移について簡単に述べておく。TTF-CAのアクセプター、クロラニルはp-ベンゾキノンの4つのHが塩素におき変わったものであるが、他にも臭素におき変わったブロマニル(BA)、沃素におきかわったイオダニル(IA)も存在する。これらとTTFの錯体には2:1($\text{TTF}_2\text{-BA}$ あるいは $\text{TTF}_2\text{-IA}$)の相が存在し、珍しい構造をとることが知られている(図20)[20]。これらの錯体は1次元的DA積層鎖をもたず、BAを挟み込むようにTTFが配されたトリマーをユニットにしている。両錯体とも高圧下で、やはり、NI転移を起す[20,21]。その様子を $\text{TTF}_2\text{-BA}$ について図21に示す。図中縦軸の電荷移動量は $[\text{D}^{+\rho}\text{A}^{-2\rho}\text{D}^{+\rho}]$ と記したときの ρ で、赤外振動から見積ったものである。圧力の増加とともに ρ が増加してゆき35kbarを越えるとNI共存相にはいる。50kbar以上ではすべての分子がイオンの変っている。構成要素の比や、構造が1次元的な錯体と全く異なっているためNI転移の定義も第3章のものとは異なってくると考えられるが、図21のような

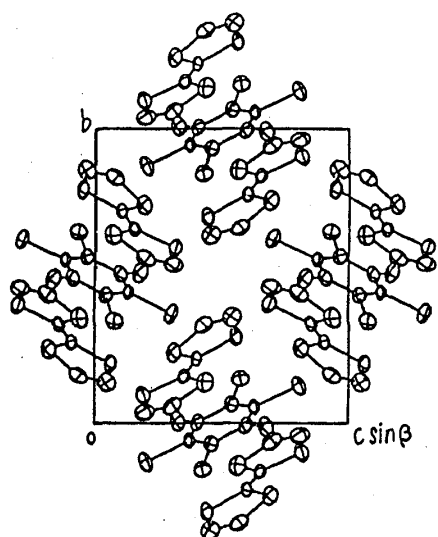


図20: $\text{TTF}_2\text{-BA}$ の結晶構造。

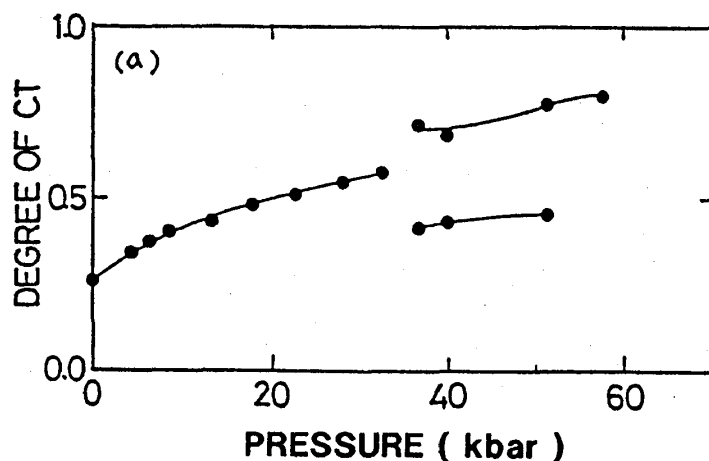


図21: $\text{TTF}_2\text{-BA}$ における電荷移動量 ρ の圧力依存性。35kbar付近にNI転移がみられる。

はNI転移が起っていると考えてよい。

2:1系のNI転移についてはやはりまずNI共存の問題が興味深い。1次元的な構造をとらないため、共存の原因はまずステージング効果に求められるかも知れない。実際、この結晶の中にもマーデルングエネルギーの競合する方向があり、ステージング状態が安定になると予想されている。もう1つの興味はイオン性相でのスピン状態である。1次元的な錯体のNI転移では中性相もイオン性相も非磁性であったが、 $\text{TTF}_2\text{-BA}$ のように $[\text{D}^{+\rho}\text{A}^{-2\rho}\text{D}^{+\rho}]$ を単位とした場合のイオン性相では磁性が残る可能性がある。これらの現象が高圧下のみでみられるため実験的には困難であるが、重要な対象であると考えられる。

第5章 まとめ

本稿では電荷移動錯体の基礎から初めて、NI転移の多様な側面を俯瞰してきた。一方、 TTF-CA を中心に進んできたNI転移の研究のもう一つの重要な側面として、1次元系の特異なドメイン壁の引き起す動的な物性がある。この問題の特徴は次のようである。1次元系のキンクの運動の問題は、有機物においてはポリアセチレンを中心とした高分子を主な対象として研究が進んできた。しかし高分子試料は良質の単結晶が得られることはまれで、このため精密な物性研究の対象としては役不足の感がある。一方、電荷移動錯体にも同じ様な1次元鎖上のキンクが存在し、それらの多くは高分子試料にはないユニークな物が多い。しかも、錯体には相転移が存在するため、キンクを化学的なドーピングや光照射という強制的な方法でなく熱励起などの内因的な方法で作ることができる。単結晶が容易に得られることも錯体の大きな利点である。キンクの運動が反映されていると考えられる現象には次のようなものがあげられる。

イオン性相におけるESR共鳴線の運動による尖鋭化

線形及び非線形伝導度と電流スイッチング効果

数1000に及ぶ誘電率

イオン性相における中性ドメインの光注入

以上の性質を明らかにするためには、マイクロなプローブを応用してキンク構造（ソリトンやNIドメイン壁）の実態をより正確につかむことが今までにもまして必要になるだろう。励起状態の物性は当然のことながら不安定な基底状態の性質を反映したものであり、NI転移の本質と密接に関連している。

NI転移は、電荷移動型の半導体の基底状態ががらりと変化する劇的な現象であるためほとんどすべての物性に異常が現れる。原理的には簡単であるが、物質によって非常に多様な側面を見せてくれる現象でもある。しかし現在までの研究は相転移に関連した異常な側面を探し

出すような形で進んで来たような感がある。これからは、より良質の結晶を用いた掘下げる形の研究が求められるであろう。これがN I 転移に関して提案されている仮説を実証し、さらに新しい概念を創出する道であろう。

本解説のもとになる研究は以下に示す多くの方々との協同研究であります。皆様に感謝の意を表します。国府田隆夫先生、十倉好紀先生、永長直人先生、岩沢尚子先生、小林昭子先生（以上東大）、齊藤軍治先生（京大）、岡本博先生（東北大）、腰原伸也先生（理研）、三谷洋興先生（分子研）。

参考文献

- [1] H. Akamatsu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature* 173, 168 (1954).
- [2] 森健彦, 固体物理 26, 149 (1991).
- [3] 十倉好紀, 日本物理学会誌 40, 700 (1985).
- [4] 十倉好紀, 永長直人, 固体物理 21, 779 (1986).
- [5] 岩佐義宏, 国府田隆夫, 固体物理 25, 259 (1990).
- [6] 腰原伸也, 十倉好紀, 固体物理 27, 367 (1992).
- [7] J. B. Torrance, in *Low Dimensional Conductors and Superconductors*, NATO ASI Series, ed. by D. Jerome and L. G. Caron (Plenum, New York, 1987) p. 113.
- [8] H. M. McConnell, B. M. Hoffman, and R. M. Metzger, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* 53, 46 (1965).
- [9] J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle, and V. Y. Lee, *Phys. Rev. Lett.* 46, 253 (1981).
- [10] J. B. Torrance, A. Girlando, J. J. Mayerle, J. I. Crowley, V. Y. Lee, P. Batail, and S. J. LaPlaca, *Phys. Rev. Lett.* 47, 1747 (1981).
- [11] Y. Tokura, T. Koda, T. Mitani, and G. Saito, *Solid State Commun.* 43, 757 (1982).
- [12] Y. Kanai, M. Tani, S. Kagoshima, Y. Tokura, and T. Koda, *Synth. Metals* 10, 157 (1984).
- [13] T. Mitani, G. Saito, Y. Tokura, and T. Koda, *Phys. Rev. Lett.* 50, 842 (1984).
- [14] Y. Iwasa, T. Koda, Y. Tokura, A. Kobayashi, N. Iwasawa, and G. Saito, *Phys. Rev.* B42, 2374 (1990).
- [15] Y. Iwasa, N. Watanabe, T. Koda, and G. Saito, submitted.

- [16] Y. Kaneko, S. Tanuma, Y. Tokura, T. Koda, T. Mitani, and G. Saito, *Phys. Rev.* **B35**, 8024 (1987).
- [17] Y. Tokura, H. Okamoto, T. Koda, T. Mitani, and G. Saito, *Solid State Commun.* **57**, 607 (1986).
- [18] J. Hubbard and J. B. Torrance, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1750 (1981).
- [19] N. Nagaosa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 3488 (1986).
- [20] 岡本博, 東京大学博士論文 (1988).
- [21] S. Matsuzaki, T. Hiejima, and M. Sano, *Solid State Commun.* **82**, 301 (1992).